

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 10256687 A

(43) Date of publication of application: 25 . 09 . 98

(51) Int. Cl

H05K 1/09
C08K 3/00
C08L 63/00
H05K 3/40
H05K 3/46

(21) Application number: 09060568

(22) Date of filing: 14 . 03 . 97

(71) Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(72) Inventor: NAKATANI SEIICHI
KAWAKITA KOJI
OGAWA TATSUO

(54) CONDUCTOR PASTE COMPOSITION FOR
FILLING IT INTO VIA HOLE, AND PRINTED
CIRCUIT BOARD USING THE SAME

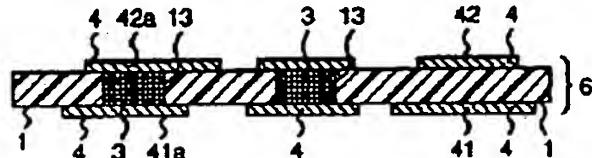
composition is set adequately to 6-17 wt.%.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce the additive quantity of Cu particles and improve the stability of a paste, by so forming the paste for conductors as to distribute at a fixed rate Cu and insulation particles with respective average grain sizes of respective specific scopes in a thermosetting liquid epoxy resin of a specific quantity.

SOLUTION: Making Cu particles 3 of conductive particles have an average grain size of the scope of 0.5-8 μm , they are contained in a paste composition with a high concentration of their contents of 70-90 wt.% to make high the contacting probability of the particles with each other. Using as insulation particles such oxide particles as silicon oxide and aluminum oxide, the average grain size of those particles is selected within the scope of 8-20 μm . Then, the additive quantity of the insulation particles is set to 0.5-15 wt.% relative to the contents of the Cu particles to improve the stability of the viscosity of the paste composition. The contents of a liquid epoxy resin in the paste



特開平10-256687

(43)公開日 平成10年(1998)9月25日

(51)Int.Cl.^{*}

H 05 K 1/09
C 08 K 3/00
C 08 L 63/00
H 05 K 3/40
3/46

識別記号

F I

H 05 K 1/09 A
C 08 K 3/00
C 08 L 63/00 C
H 05 K 3/40 K
3/46 N

審査請求 未請求 請求項の数15 OL (全 12 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号

特願平9-60568

(22)出願日

平成9年(1997)3月14日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 中谷 誠一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 川北 晃司

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 小川 立夫

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

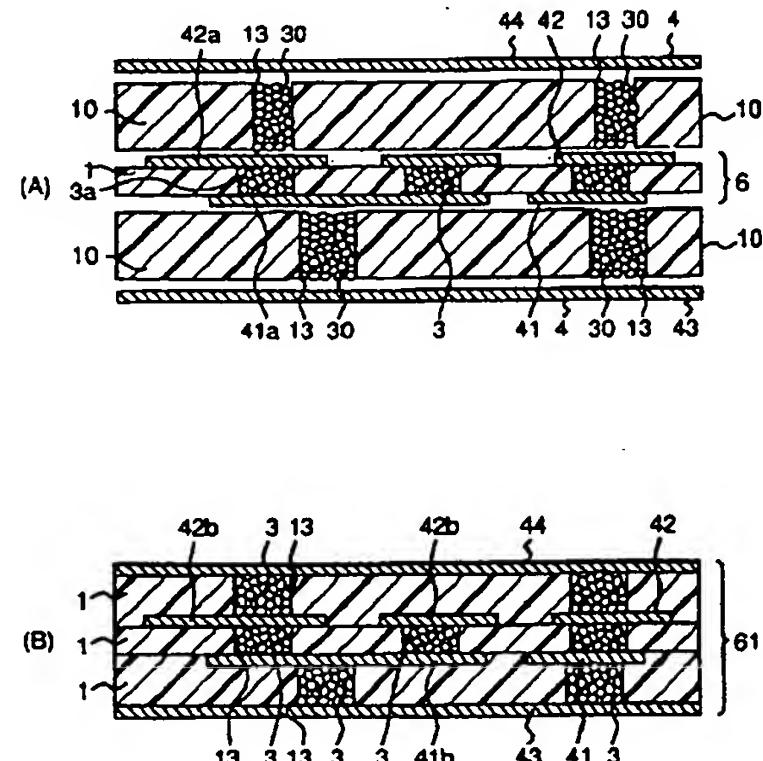
(74)代理人 弁理士 青山 葵 (外1名)

(54)【発明の名称】 ピアホール充填用導体ベースト組成物とそれを用いたプリント配線基板

(57)【要約】

【課題】 スルーホールメッキ技術を用いることなく電極層間のインナビアホール接続を行うことが可能なピアホール充填用ベーストおよびそれを用い多層プリント配線基板を得ることを目的とする。

【解決手段】 細粒のCu粒子、粗粒の絶縁粒子、液状エポキシ樹脂及び硬化剤から、低粘度で低揮発性のピアホール用導体ベーストを形成する。貫通孔が形成された積層基材に導体ベーストを印刷充填し、両側の銅箔とともに、熱圧着後両面が電気的にインナビアホール接続がなされたプリント配線基板とする。大きな粒子径の絶縁粒子を添加することにより、Cu粒子添加量を減らして、低固有抵抗のピアホール接続とその高信頼性が得られ、ベースト自体の低粘度化と連続印刷性の向上が図れる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下の成分を含むピアホール充填用導体ベースト組成物、

(a) 平均粒径が0.5~8μmのCu粒子70~90重量%、

(b) 平均粒径が8~20μmの絶縁粒子0.5~15重量%、及び、

(c) 熱硬化性液状エポキシ樹脂6~17重量%。

【請求項2】 以下の成分を、必須成分として含み、粘度が 2×10^6 cps以下であるピアホール充填用導体ベースト組成物、

(a) 平均粒径が0.5~8μmで、比表面積が0.1~1.5m²/gであり、且つ表面酸素濃度が1.0重量%以下であるCu粒子70~90重量%、

(b) 平均粒径が8~20μmである絶縁粒子0.5~15重量%、

(c) 液状エポキシ樹脂6~17重量%、及び、

(d) 硬化剤0.5~5重量%。

【請求項3】 以下の成分を、必須成分として含み、粘度が 2×10^6 cps以下であるピアホール充填用導体ベースト組成物、

(a) 平均粒径が0.5~8μmで、比表面積が0.1~1.5m²/gであり、且つ表面酸素濃度が1.0重量%以下のCu 70~90重量%、

(b) 平均粒径が8~20μmである絶縁粒子0.5~15重量%、

(c) 液状エポキシ樹脂6~17重量%、

(d) 硬化剤0.5~5重量%、及び

(e) 溶剤0.1~2重量%。

【請求項4】 上記絶縁粒子が、無機材料より形成されているを特徴とする請求項1ないし3いずれかに記載のピアホール充填用導体ベースト組成物。

【請求項5】 上記絶縁粒子が、酸化ケイ素、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム及び酸化カルシウムの中から選ばれた1種以上の無機材料より形成されていることを特徴とする請求項1ないし3いずれかに記載のピアホール充填用導体ベースト組成物。

【請求項6】 上記絶縁粒子が、軟化温度100°C以上の合成樹脂であることを特徴とする請求項1ないし3いずれかに記載のピアホール充填用導体ベースト組成物。

【請求項7】 上記絶縁粒子が、シリコーン樹脂、ポリイソシアネート樹脂、ポリイミド樹脂、芳香族ビニル樹脂、アクリル樹脂から選ばれた1種以上であることを特徴とする請求項1、2、3又は6に記載のピアホール充填用導体ベースト組成物

【請求項8】 上記絶縁粒子が、粒子表面に導電性金属層が形成されているとを特徴とする請求項1ないし6いずれかに記載のピアホール充填用導体ベースト組成物。

【請求項9】 上記液状エポキシ樹脂が、ダイマー酸をグリシルエステル化したエポキシ化合物を10重量部

2

以上含有することを特徴とする請求項1ないし3いずれかに記載のピアホール充填用導体ベースト組成物。

【請求項10】 上記硬化剤が微小カプセル潜在型であることを特徴とする請求項1ないし3何れかに記載のピアホール充填用導体ベースト組成物。

【請求項11】 上記溶剤が、上記液状エポキシ樹脂に相容性であり、その沸点が200°C以上を有する請求項1ないし3記載のピアホール充填用導体ベースト組成物。

10 【請求項12】 上記溶剤が、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、2-2-4トリメチルベンタジオールモノイソ酪酸エスチルから選ばれた1種以上からなることを特徴とする請求項2に記載のピアホール充填用導体ベースト組成物。

【請求項13】 少なくとも1層の絶縁基材層と2層以上の電極層を有し、各々の絶縁基材層を貫通したピアホール中に請求項1ないし3何れかに記載の導体ベーストを充填硬化して成るピアホール導体を有し、ピアホール導体により各電極層間が電気的接続されたプリント配線基板。

【請求項14】 上記絶縁基材層が、繊維補強材と熱硬化性樹脂との複合材であることを特徴とする請求項13記載のプリント配線基板。

【請求項15】 絶縁基材層が、アラミド不織布とエポキシ樹脂の複合材であることを特徴とする請求項13記載のプリント配線基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子材料部品の分野に属し、基板のピアホールに充填して、相互接続電極を形成するための導体ベースト組成物と、これを用いたプリント配線基板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の高性能化、小型化に伴い、プリント配線基板には高密度化と多層化が求められている。LSI間や部品間の電気配線を最短距離で接続できる基板の層間の電気接続方式としてスルーホール接続とインナーピアホール接続法がある。

【0003】一般的ガラス補強エポキシ多層基板に用いられるようなスルーホール接続は、貫通孔に導電性の金属をメッキすることで層間の電気接続を行うため、必要な特定の層間電極にのみ接続することは困難であり、また通常は基板最上層に電極のランドを有する構成であるため、その部分に表面実装部品の電極ランドを形成することができないことから、これらの制約により部品の実装密度を上げることは難しい。

【0004】これらの問題を解決する方法として貫通孔でなく、積層基板の半分厚みまでの孔を開けて貫通孔を減らす方法や、スルーホールに導体ベーストを充填し更にメッキする工程にて基板最上層の孔を塞ぎ、実装密度

50

を向上させる方法（特願昭52-105705号）などが行われているが、製造工程が複雑になりコストならびに量産性に問題がある。

【0005】これに対して、インナビアホール接続は、多層プリント基板の任意の層間電極を任意の位置で接続する方法であって、最も回路の高密度の配線を図れることが知られている。インナビアホール接続では、必要な各層間のみの接続が可能であり、さらに基板最上層にも貫通孔がなく実装性も優れている（特願平5-077840号、特願昭61-191606号）。しかしこの接続方式を樹脂基板（例えば、ガラスエポキシ基板）に適用した場合には、両面基板では低粘度の溶剤型銀ベーストを貫通孔に印刷法を用いて埋め込んだ後、乾燥硬化させ導通を確保するのであるが、基板成形後のピアホール導体の接続固有抵抗値は $10^{-1}\Omega \cdot cm$ 程度と高く、またヒートサイクル等の耐熱衝撃における導体ないしはプリント基板の信頼性の点で課題が残されている。

【0006】インナビアホール方式においては、ピアホール導体の形成は、ピアホールへの導体ベーストの印刷による充填がなされるが、導体ベーストには、充填を容易にするための導体ベーストを低粘度化する必要があり、これには、従来は、ベースト中の導体粒子量を少なくしたり、粒子の比表面積を小さくするために大きな導体粒子を用いたり、ベースト中に低沸点の溶剤あるいは反応性希釈材を添加するなどの方法が行われていた（例えば、米国特許第5326636号）。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ベーストの低粘度化のために、導体フィラーの添加量を減らしたり、あるいは大きな粒子を用いることは、導体フィラーワークの接触点が少くなりピアホールの接続抵抗値が大きくなり、また、ヒートサイクル等の熱応力が繰り返し発生するような使用環境では、信頼性が確保できない課題があった。

【0008】低沸点の溶剤あるいは反応性希釈剤を添加する方法では、熱プレスの硬化中にこれら成分の揮発による重量減少が大きく、この揮発成分のために基材に膨れが生じたり、あるいは配線銅箔との接着力が弱くなる問題があった。また印刷時にベースト中の樹脂成分だけが印刷マスクに膜状に付着して、ベーストの組成ずれが生じ、ベースト粘度の上昇から連続印刷に課題があった。

【0009】本発明の目的とするところは、配線基板に充填して形成したインナビアホール導体の固有抵抗の小さいインナビアホール充填用のベースト組成物を提供して、このインナビアホール導体による電極層間の電気的接続を確保し、さらに、インナビアホール導体の耐熱衝撃性を高めることにある。また、本発明の目的は、低粘度で低揮発性で連続印刷性に優れインナビアホール充填用の導体ベーストを提供することにある。さらに、本發

明の目的は、溶剤による低粘度で且つ低揮発性で、基板やピアホール導体の膨れなどの欠陥発生を防止し得る導体ベーストを提供するものである。

【0010】本発明の他の目的は、このような導体ベーストの使用により信頼性に富んだインナビアホール導体を形成して、電気的接続性やヒートサイクルに対する信頼性の高い多層プリント配線基板を提供することにある。

【0011】

10 【課題を解決するための手段】本発明は、概して言えば、ピアホール導体用のベーストが、細粒のCu粒子と粗粒の絶縁粒子とを一定の割合でエポキシ樹脂液中に分散させて成る導電性組成物であり、ベーストは、粗粒の絶縁粒子によるベーストの流動性を高めて印刷性能を保持しピアホールへの充填を容易にし、ピアホール充填時には、粗大な絶縁粒子間に集積した細粒Cu粒子相互の接触頻度を高めて、硬化時には、細粒Cu粒子相互の接触による固有抵抗を低下させたピアホール導体となすものである。

20 【0012】本発明は、詳しくは、ベーストが、Cu粒子と絶縁粒子の2種のフィラーをそれぞれ平均粒径を特定の範囲に選択し、これらフィラーと液状エポキシ樹脂の特定範囲の含有量を規定して、この導電性組成物をピアホール内に充填して硬化させることにより信頼性の高いピアホール導体を形成する。このようなベーストは、基本的には、（a）平均粒径が $0.5\sim 8\mu m$ のCu粒子70~90重量%と、（b）平均粒径が $8\sim 20\mu m$ の絶縁粒子0.5~15重量%と、（c）熱硬化性液状エポキシ樹脂6~17重量%と、からなる組成を有するものである。

30 【0013】本発明は、さらに、上記組成のベーストを、基板の1又は2以上の絶縁基材層を貫通したピアホール中に充填して熱圧着して硬化させて成るピアホール導体を有し、ピアホール導体により各電極層間が電気的接続されたプリント配線基板を含む。基板は少なくとも1層以上の絶縁基材層と2層以上の電極層を有するもので、ベースト硬化物の導体でピアホール接続を行う多層プリント基板を提供するものである。

【0014】

40 【実施の形態】まず、本発明のベースト中にあって導電体粒子であるCu粒子は、ピアホール導体中にあって相互接続により導電性を付与するが、導体フィラーは、本発明において、ベースト組成物中に高濃度に含有される必要がある。その含有量は、70~90重量%の範囲とし、この範囲では、導体粒子同士の接触確率が高く、接続ピアホール導体の固有抗値及び熱的又は機械的応力による基板歪みが加わった際の導通を確保することができる。70重量%未満では、導体粒子同士の接触頻度が低くなり低い固有抵抗が得られず、90重量%より多いと、ベースト硬化物中の樹脂成分が少なくて結合強度

50 50 いと、ベースト硬化物中の樹脂成分が少なくて結合強度

が得られない。

【0015】また、Cu粒子の粒径は、このような低い固有抵抗値と、高信頼性を得るために、あまり大き過ぎると相互の接触確率が減少する。一方粒径をあまり小さくすると比表面積が上昇して増粘硬化により、ペースト粘度が高くなり印刷が困難になる。このために、Cu粒子の平均粒径が0.2~8μmの範囲にあることが必要で、これにより導体フィラーを高濃度に分散させることができる。

【0016】Cu粒子の比表面積は、ペーストの粘度上昇を抑えるためには、相対的に小さいのがよく、上記の0.2~8μmの範囲の平均粒径を前提にして、比表面積の値は0.1~1.5m²/gが適当であり、更に望ましくは0.1~1.0m²/gであることが望ましい。

【0017】Cu粒子の形状については、球状、フレーク状等の上記特性を有するものであれば使用可能であり、導体フィラーとしてCu粒子は、マイグレーションの抑制、経済的供給と価格の安定性の面から望ましいであるが、しかし、銅粉末は一般に表面酸化され易く、本発明では、銅粉末の酸化皮膜がピアホール導体の導電性を阻害することとなるため銅粉末の表面における酸素濃度は1.0%以下であることが望ましい。

【0018】次に、ペースト中の絶縁粒子について、絶縁粒子は、Cu粒子より粒径が大きくされて、導電性を確保するためのCu粒子と共にペースト中に分散され、大きな粒子である絶縁粒子がCu粒子を押し退け、押し退けられたCu粒子群の接触頻度を増加させる。これにより接続固有抵抗の小さいインナーピアホール導体が実現できる。換言すれば、Cu粒子よりも粗粒の絶縁粒子を添加することにより、粘度上昇を支配する細粒のCu粒子添加量を減らせることを意味する。さらに、絶縁粒子は、その粒径が大きいために、Cu粒子の一部を絶縁粒子で置換しても、Cu粒子の接触確率を減少させないで、しかも、ペースト粘度を低下させることができるのである。

【0019】絶縁粒子は、8~20μmの範囲の平均粒径が望ましく、またその添加量は、Cu粒子の上記添加量に対して0.5~1.5重量%が望ましい。絶縁粒子の添加は、連続印刷時のペースト粘度の安定性を向上させる効果もある。即ち、絶縁基板に設けたピアホールに導体ペーストを充填するに際して、所定のピアホールにだけ充填させるためのマスクや印刷スクリーンが使用され、このマスク上にスキージなどでペーストを刷り込むことによって充填が行われるが、この際ペースト中の樹脂成分だけがマスク表面に樹脂皮膜となって付着残留して、この結果、同じペーストで印刷を繰り返すとペースト中の各フィラー部分と樹脂部分の組成比率が変化する。これにより印刷時のペースト粘度が次第に上昇しつゝには印刷ができない程固くなる。このような従来のペ

ーストに対し、本発明のペーストは、粒径の大きな絶縁粒子の添加により粒子フィラー全成分の比表面積が小さくされているため、樹脂含有量の減少に対する粘度上昇を低く押さえることが可能となる。この作用を發揮させ得る絶縁粒子は、平均粒径が8~20μmが望ましく、またその添加量は、0.5~1.5重量%が望ましい。

【0020】絶縁粒子としては、無機材料も有機材料も使用可能であり、無機材料は、特に非金属無機材料、例えば、酸化物粒子、ガラス粒子、セラミックス粒子などが利用できる。絶縁粒子には、例えば、酸化ケイ素(SiO₂)、酸化アルミニウム(Al₂O₃)、酸化カルシウム(CaO)、酸化マグネシウム(MgO)などの酸化物粒子が好ましく利用される。

【0021】また、絶縁粒子には、有機材料として、合成樹脂の使用も可能であり、合成樹脂は、熱圧着による基板材料の積層工程においてペースト中でCu粒子を押し退けてCu粒子群に集合させるに充分な硬さが必要であり、この点から、樹脂材料の軟化点は100°C以上が望ましく、特に、軟化点が150°C以上であればさらによい。この樹脂には、この点から、シリコーン樹脂、ポリイソシアネート樹脂、ポリイミド樹脂、芳香族ビニル樹脂(例えば、ポリスチレン樹脂やジビニルベンゼン樹脂)、アクリル樹脂(好ましくは、ポリメチルメタクリレート樹脂)などの合成樹脂が使用される。

【0022】本発明においては、さらに、絶縁粒子の表面に導電性金属層を形成したものが好ましく使用され、これにより、ピアホールの電極導体の固有抵抗をさらに低下させる効果が大きくなる。このため、上記絶縁粒子にAu、CuやNiなどの金属を表面メッキをしたもののが使用され、絶縁粒子の金属層は、Cu粒子と接触して、Cu粒子の凝集による接触確率の増大とともに自体の表面導電性のため、さらにピアホール導体の接続抵抗を低下できる。

【0023】次に、ペースト中の液状のエポキシ樹脂については、ペースト中に上記Cu粒子及び絶縁粒子のフィラーを分散させて、ペーストに印刷充填に必要な流動性を付与し、ピアホール中に充填後の硬化により、上記のフィラー粒子相互を固定するものである。液状エポキシ樹脂は、一液で無溶剤型の導体組成物を形成するため、エポキシ系の液状樹脂が基本的に利用される。液状のエポキシ樹脂のペースト中への含有量は、6~17重量%とするのが適当であり、6重量%未満では、ペースト粘度が高くなり印刷適性上問題となり、また、基板材料や電極層との接着性が確保されず、ヒートサイクル等の熱衝撃に伴う導体の抵抗値の変動を抑えることが難しくなる。他方では、液状のエポキシ樹脂のペースト中に含有量が17重量%を越えると、Cu粒子の接触頻度が低下して、硬化した導体の固有抗を低下させる傾向が生じる。

【0024】上記配合の導体フィラーを高濃度に分散す

るためには、エポキシ樹脂は 15×10^3 cps以下の粘度が必要であり、それ以上の粘度のエポキシ樹脂を用いると導体組成物をベースト化した際ベーストの粘度が著しく高くなり、ベースト粘度が 2×10^6 cps以上となって、ピアホール充填作業が困難になる。

【0025】液状のエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、アミン型エポキシ樹脂などのように、分子中に2以上のエポキシ基を有する液状エポキシ樹脂が使用され、好ましくは3以上のエポキシ基を有する多官能基液状エポキシ樹脂が使用される。また、揮発分を少なくするために液状エポキシ樹脂を分子蒸留したものも使用され得る。

【0026】特に、液状のエポキシ樹脂としては、ダイマー酸をグリシジルエステル化したエポキシ化合物は未硬化樹脂として低粘度であると同時にその硬化物が優れた可撓性を示し、応力に対する緩和効果が大きいためエポキシ樹脂中に10重量部以上配合するとピアホール導体構造の信頼性が高くなる。

【0027】硬化剤については、液状エポキシ樹脂を硬化させるための一般的な硬化剤が使用可能である。硬化剤を例示すると、ジアンジアミド、カルボン酸ヒドラジド等のアミン系硬化剤、3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素等の尿素系硬化剤、無水フタル酸、無水メチルナジック酸、無水ビロメリット酸、無水ヘキサヒドロフタール酸等の酸無水物系硬化剤、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルfonyl酸等の芳香族アミン系(アミンアダクト)硬化剤が代表的に用いられる。

【0028】これらの硬化剤の中で、特にベースト組成物の貯蔵安定性およびベーストの充填・印刷等の作業性の観点より、硬化剤を予め微小なカプセルに充填封入した固形状の潜在性硬化剤が望ましい。前記絶縁粒子と混合したものはさらにピアホール接続に有利である。

【0029】本発明のベースト組成物には、溶剤が添加されるのが好ましいが、溶剤は、ベーストに溶解してその粘度及び流動性を調整するものである。本発明のベースト組成物は、ピアホールに充填された後加熱圧縮されるときに、揮発成分が揮散してピアホールに充填した導体構造中にポイドが発生したり、あるいはプリプレグの剥離を生じたりすることがないよう揮発分の抑制が必要である。その揮発量は出来るだけ少ない方が望ましいが、組成物中に2.0%以下だと上記のような不具合は起こらない。このため揮発成分の代表例である溶剤は組成物中に2.0%以下であれば実使用上問題なく、むしろ前記のようにベースト組成物のピアホール充填の際にマスク上で刷り込むときの滑りが良くなり印刷スピードをあげられるばかりか、樹脂成分のマスクへの付着量も減少し連続印刷性に良好な効果がある。

【0030】従来は、このように溶剤添加の効果は知ら

れていたが、溶剤を添加することでその分だけ導体フィラーの分散が良くなりすぎ接触確率が逆に減少させてしまう。そのため、溶剤添加して粘度を下げた分だけ導体フィラーを増量させる必要が生じ、結果として連続印刷性を悪くしてしまう。これに対して、本発明では、上記したように同時に大きな粒径の絶縁粒子を添加することで銅粒子間の接触確率を低下させないで、溶剤による連続印刷に適した流動性とベースト組成変動の防止を確保することができる。

【0031】本発明の組成物のための溶剤としては、液状エポキシ樹脂に相溶性があり、且つ、好ましくは、その沸点が200°C以上であるものが採用される。このような溶剤を例示すると、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート又は2-2-4トリメチルベンゼンジオールモノイソ酪酸エステルが好ましく使用され、これらの溶剤は、ベースト組成物の基板へ充填する際の連続印刷時のマスク上のスキージ滑りが良くなり、且つ、このピアホール充填後の基板と電極との積層形成時の加熱加圧によっても硬化中のベーストないしは基板の膨れの発生を防止することができる。このように積層時の膨れを防止できるのは、上記溶剤の沸点が積層温度より高く、溶剤は上記積層温度においても蒸発し難いためである。そして、この積層後に基板の熱応力緩和を目的としてなされる後熱処理の段階では、溶剤は徐々に蒸発させることができ、溶剤の蒸発が、基板材料の硬化した後であれば膨れる心配はない。

【0032】本発明によれば、このようにして、低粘度で低揮発性のピアホール充填用導体ベースト組成物が得られ、容易にインナーピアホール接続を含んだ信頼性の優れた多層プリント配線基板を形成することが可能となる。配線基板としては、樹脂基板が使用され、特に、基板強化のために繊維補強熱硬化性樹脂シートが使用される。このためのプリプレグとしては、ガラス繊維補強エポキシ樹脂シートや、紙含浸フェノール樹脂シート、アラミド繊維補強エポキシ樹脂シート等が好ましく使用され、基板は、積層時のプレス時にその厚みがプリプレグより硬化後薄くなるものが低抵抗接続、信頼性の面より望ましい。

【0033】以下、本発明のピアホール充填用導体ベーストを用いた多層プリント基板の例を図面に基づき詳細に説明する。図1は、多層プリント配線基板を作製するための基本となる両面プリント基板6の断面図を示すが、プリント基板6は積層基材1、銅箔4(図の場合は配線パターンに形成された銅箔41a、42a)、導体ベースト30が硬化したピアホール導体13とからなっている。

【0034】積層基材1としては、現在知られており、上述した樹脂基材が使える。基材の加熱加圧する前段階では、プリプレグ10(図2(A))と称され、芯材のガラス繊維やアラミド繊維等の織布又は不織布に未硬化

の熱硬化性樹脂が含浸してある。基材には、上述のように、例えば、ガラスエポキシ基材（ガラス繊維補強エポキシ樹脂シート）、アラミドエポキシ基材（アラミド繊維補強エポキシ樹脂シート）、紙フェノール基材（紙含浸フェノール樹脂シート）等が使用される。

【0035】図2（A）において積層基材のプリプレグ10には、貫通孔13、13を形成して、ピアホール13、13とされる。貫通孔13、13の形成には、一般にはドリルによる穿孔や材料によってはレーザビームによる孔加工が利用される。図2（B）には、貫通孔13、13に、上述の導体ベースト30が充填され、図2（C）には、プリプレグ10の両面11、12を銅箔4、4ではさんであり、図2（D）は、プリプレグ10の銅箔4、4からプレスにより加熱加圧をして熱圧着した後の状態を、それぞれ示している。このようにプリプレグ10は圧縮されて厚みが薄くなり、基材樹脂が硬化して銅箔4、4と接合されて基板1とされ、さらに、プリプレグ10を開けた貫通孔13は、加熱加圧後にベーストの金属充填量が変わらないので、拡径されて、ベースト30が硬化後にピアホール導体3とされている。

【0036】この状態の導体3は、圧縮されて上下両面銅箔と接続されており、上下両面銅箔を電極として電気的接続の役割を果たす。図2（E）は、表面の銅箔41、42を加工（エッティング等）して、所望の配線パターンを形成し、加工後の銅箔41a、42aは回路導体となる。実用に供せられるプリント基板は、この後、半田レジストを塗布したり、文字や記号を印刷したり、装着部品を固定するための穴開けをするなどの工程が続く。

【0037】図3（A、B）には、上述のプリント配線基板6の形成方法を繰り返し用いて多層プリント基板61を成形する工程を示すが、図3（A）は芯になるプリント基板6の両側（上下面）に、既に図2（B）で図示した貫通孔13に導体ベーストを充填したプリプレグ10、10を集積し、その両面にさらに銅箔4、4を対面して配置している。この状態で、上下面の銅箔4、4から加熱加圧すれば、図3（B）に示すように、基材層間の電極41b、42bがインナビアホール導体3で接続された多層プリント基板61が得られる。この後、さらに上下面の銅箔43、44を所望のパターン形状の電極にエッティング加工すれば、この例のように、4層の多層プリント基板61が完成する。必要によりこの工程を繰り返しを行えば、より層数の多い多層プリント基板を作ることが出来る。

【0038】この例の多層プリント基板の形成方法においては、図3に示すように、芯の両面プリント基板には、図1の両面プリント基板を用いたが、必ずしもその必要はなく、従来あるスルーホール両面プリント基板が使用可能であることは容易に判る。この場合、スルーホールの貫通孔は前もって埋めておいたほうがよい。スル

一ホール基板ばかりでなくセラミックの基板等が使えることは言うまでもない。

【0039】

【実施例】

（実施例1）プリント基板用のプリプレグとしては、200μmの厚みのアラミド不織布（帝人（株）製、品名「TA-01」）にエポキシ樹脂を含浸した外形寸法500×500mmのシートを使用し、このプリプレグの両面に厚み20μmのポリエチレンフィルムを熱プレスを用いて、前記エポキシ樹脂が硬化しないように、100°Cの温度で10kg/cm²の圧力で貼合わせ、次いで、ドリルを用いてこのプリプレグに直径0.2mmの貫通孔、即ちピアホールを多数形成した。

【0040】ピアホール充填用導体ベーストとして、球形状ならびにフレーク形状のCu金属粒子70~85重量%と、平均粒径12μmの球状シリカ（SiO₂）の絶縁粒子を0~1.5重量%と、樹脂成分としてビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ（株）製、品名「エピコート828」）3重量%とグルシジルエステル系エポキシ樹脂（東都化成（株）製、品名「YD-171」）9重量%と、エポキシ樹脂の硬化剤として、アミンアダクト硬化剤（味の素（株）製、品名「MY-24」）3重量%とを、三軸ロールにて混練してベーストに調整した。

【0041】表1に、Cu粒子の形状、平均粒径と比表面積、及びベースト粘度を示す。ベーストの粘度は、組成調製後のベーストについて室温においてE型粘度計で（JIS K-7117に準拠して）測定した0.5r.p.m時の低速回転粘度で示した。

【0042】充填方法は、前記のプリプレグ上のポリエチレンフィルムをマスクとし、既存のスクリーン印刷機を用い直接ポリエチレンフィルム上に上記の導電ベースト300gをポリウレタンスキーで刷り込んで、基板表面からピアホールに充填した。

【0043】ベーストが充填されたプリプレグから前記ポリエチレンフィルムを剥離し、次いで、35μmの銅箔をプリプレグの両面に貼合わせ、これを熱プレスを用いてプレス温度180°C、圧力50kgf/cm²で60分間加熱加圧して両面銅クラッド板を形成した。以上のような方法を用いて形成した両面銅クラッド板を公知のエッティング技術を用いて電極パターンを形成して、配線基板とした。

【0044】表1にそれぞれのベーストを用いたときの連続印刷を行い粘度が2×10⁶ cps以上になるまでの印刷枚数と、インナビアホール導体の固有抵抗値と、を示す。インナビアホール導体の固有抵抗値を測定する方法は、前記両面基板に形成した500個のピアホールを直列にして銅箔に形成した配線を通して4端子測定法で抵抗値を測定し、測定抵抗値から銅箔分の抵抗を差し引きして、ピアホール導体500個の抵抗を求め、さら

に基板の厚みと穴径からその充填体積を求め、計算で固有抵抗値を算出した。ここで実施例で用いた金属Cu粒子の固有抵抗値は、 $1.7 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$ であった。*

* [0045]

【表1】

試料	銅粒子				絶縁粒子	測定結果		
	粉末形状	粒径 μm	比表面積 m^2/g	添加量 wt%		シリカ添加量 wt%	粘度 10^3cps	固有抵抗 $10^{-5} \Omega \text{cm}$
* 1	球	2.0	0.37	85	0	2300	7.1	120
2				84.5	0.5	1540	3.2	150
3				84	1.0	1205	0.5	230
4				83	2.0	680	1.3	250
5				80	5.0	420	1.2	320
6				75	10.0	310	1.4	400
7				70	15.0	110	1.6	520
8				83	2.0	120	0.5	230
9	フレーク	5.0	1.20	80	5.0	40	0.4	380

*) 発明の範囲外

[0046] この表1からも明らかなように、絶縁粒子のシリカ(SiO₂)添加量の増加に従いCu粒子の添加量を減少させても、ペースト粘度が低下して、また、インナビアホール導体の固有抵抗値も上昇せずにむしろ低下しているのがわかる。さらに連続印刷枚数も絶縁粒子の添加量に従い増加していることがわかる。さらにいずれのペーストを用いても、ピアホール導体の固有抵抗値は、絶縁性の樹脂を含んでいながらもCuの固有抵抗値の10倍以下の低抵抗の接続が得られている。このことからも絶縁性のSiO₂粒子の添加によりCu粒子の接触確率が向上する効果がわかる。

[0047] (実施例2) この実施例は、導体ペーストの導電粒子として平均粒径2 μm のCu粉を80重量%と、種類の異なる8種類の絶縁粒子(シリカ、アルミニウム、マグネシア、カルシア、ポリシアネット、ポリイミ

ド、ポリメチルメタクリエート(PMMA)、及びポリスチレン)を各5重量%と、樹脂として12重量%のビスフェノールF型エボキシ樹脂(油化シェルエボキシ(株)製、品名「エビコート807」と、硬化剤としてアミンアダクト硬化剤(味の素(株)製、品名「PN-23」)3重量%とを、三軸ロールにて混練し、これを実施例1と同じプリプレグに充填印刷した。表2に各種絶縁粒子の種別と調整後のペースト粘度(その測定法は、実施例1と同じ)を示した。

[0048] 導体ペーストは、実施例1と同様のプリプレグを使用し、同じ要領で、ピアホールに導体を備えた配線基板を形成した。

[0049]

【表2】

試料	絶縁粒子			測定結果		
	種類	粒径 μm	添加量 wt%	粘度 10^3cps	固有抵抗 $10^{-3}\Omega\text{cm}$	印刷枚数
5	シリカ	12	5	420	1.2	320
10	シリカ	16	5	240	2.3	390
11	アルミナ	10	5	370	1.5	260
12	アルミナ	15	5	190	1.7	310
13	マグネシア	12	5	280	1.1	320
14	カルシア	12	5	210	1.2	370
15	カリイシカート	10	5	330	1.3	420
16	ポリイミド	15	5	380	0.8	330
17	PMMA	16	5	400	0.8	380
18	シリコン	14	5	350	0.9	330

Cu粒子：球状、平均粒径： $2.0\mu\text{m}$ 、比表面積： $0.37\text{m}^2/\text{g}$
Cu粒子添加量：8wt%一定

〔0050〕表2に、絶縁粒子の異なる各ペーストを用いたときの、インナビアホール導体の固有抵抗値などを示す。いずれのペーストを用いても固有抵抗値は、絶縁性の樹脂を含んでいながらもCuの固有抵抗値の10倍以下の低抵抗の接続が得られた。

〔0051〕またこの実施例では、いずれのプリント基板も、ヒートサイクル試験を行った。これは、基板に加熱冷却の繰り返し（-55°C～125°C各30分）を1000サイクルまで行って、そのピアホール抵抗値の変化を求めたが、表2に示したようにピアホール固有抵抗値の変化は初期固有抵抗値に対して10%以下であり、ピアホールの信頼性が損なわれていないことが判る。同様に連続印刷枚数にも改善されている。

〔0052〕（実施例3）この実施例では、導電ペーストの金属粒子として平均粒径2μmの銅粉を80重量%と、絶縁粒子としての平均粒径12μmの球状シリカ（SiO₂）粒子を5重量%と、エポキシ樹脂として、

A群（ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノーメ

*ルF型エポキシ樹脂）とB群（脂環式エポキシ樹脂、アミン型エポキシ樹脂、またはグルシジルエステル系エポキシ樹脂）との2種類の樹脂をブレンドした樹脂総量12重量%と、硬化剤としてアミンアダクト系硬化剤（MY-24）3重量%とを、三軸ロールにて混練して導体ペーストを調整した。この充填用ペースト、実施例1と同様にして、室温におけるE型粘度計で0.5rpmの低速回転粘度を測定した。

〔0053〕この導体ペーストを、実施例1と同じブリプレグに印刷充填し、同様にして、表面に電極バターンを形成したプリント配線基板とした。この実施例では、ヒートサイクル試験として、はんだリフロー試験を行った。即ち、プリント配線基板を溶融はんだにより260°C10秒加熱する過程を10サイクル繰り返して、ピアホール導体の接続固有抵抗値の変化を測定した。

〔0054〕

〔表3〕

試料	樹脂A		樹脂B		測定結果			
	種類	量 wt%	種類	量 wt%	粘度 10^3cps	固有抵抗 $10^{-3}\Omega\text{cm}$	170-変化 %	印刷枚数
19	ビスA型	50	脂環式	50	420	1.2	2.1	320
20		50	アミン型	50	440	2.3	3.2	390
21		75	ダランジル エステル	25	370	1.5	2.1	260
22		50		50	240	1.7	1.1	310
23		25		75	180	1.1	0.7	420
24	ビスF型	75		25	210	1.2	1.8	370
25		50		50	180	0.8	1.1	480
26		25		75	130	0.9	0.5	630

〔0055〕表3にそれぞれのペーストを用いたときの、インナビアホール導体の固有抵抗値、はんだリフロ

ー試験の結果および連続印刷枚数の結果を示す。いずれのペーストを用いても固有抵抗値は絶縁性の樹脂を含ん

でいながらもCuの固有抵抗値の10倍以下である低抵抗の接続が得られる。

【0056】また、はんだリフロー試験(260°C 10秒)の10サイクル後のピアホール導体の固有抵抗値の変化は初期固有抵抗値に対して10%以下であり、ピアホールの信頼性が損なわれていない。特に、グルシジルエステル系を混合した系においては、その含有量が10%以上では変化率は2%以下であり、ピアホール接続信頼性が極めて高いことが判る。

【0057】(実施例4)この実施例では、導電ベーストの金属粒子として平均粒径2μmのCu粉を75~85重量%と、12μm径の球状シリカ(SiO₂)粒子表面にAuめっきした絶縁粒子と、粒径10μmのジビニルベンゼン樹脂の粒子表面にAuめっきした絶縁粒子

(積水化学(株)製、品名「ミクロバール AU-21*」

試料	Cu添加量 wt%	絶縁粒子種類	Auメッキ	量 wt%	粘度 10 ³ cps	固有抵抗 10 ⁻³ Ω cm	印刷枚数
27	80	シリカ球状	有り	5	230	0.7	430
28	75	シリカ球状	有り	10	130	0.4	550
29	80	シリカ球状	無し	5	420	1.2	320
30	80	ジビニルベンゼン	有り	5	320	0.8	380
31	75	ジビニルベンゼン	有り	10	260	0.3	440

【0060】表面にAuめっきした絶縁粒子を添加した系においては、実施例1に比べさらに低い固有抵抗の接続が形成できた。また連続印刷時の粘度変化もより安定なものになった。これは、絶縁粒子表面のAu皮膜がエポキシ樹脂との反応性、濡れ性が悪いため前記のようなマスクとの親和性が悪く、結果としてマスクに残る樹脂量が少なくてすむためである。このような絶縁粒子は、またCu粒子の接触確率を向上させるとともに自らの表面導電性も良好なため、低抵抗な接続が行われたと考えられる。

【0061】(実施例5)この実施例は、ベースト中の溶剤の効果を調べたもので、導電ベーストは、金属粒子として平均粒径2μmのCu粉を80重量%と、平均粒径12μmの球状SiO₂絶縁粒子を5重量%と、ビス

*0の何れかを5~10重量%、液状エポキシ樹脂として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂25重量部とグルシジルエステル系エポキシ樹脂75重量部のブレンド樹脂総量12重量%と、硬化剤としてアミンアダクト硬化剤(同上の「MY-24」)3重量%とを、三軸ロールにて混練した。実施例1と同様にして、ピアホール充填用ベーストの室温における低速回転粘度も測定した。

【0058】この導電ベーストを実施例1同様にプレブレグに印刷充填し、同様にプリント配線基板に成形した。表4に、それぞれのベーストを用いたときの、ベーストの粘度、インナピアホール導体の固有抵抗値、及び連続印刷枚数を示す。

【0059】

【表4】

フェノールA型エポキシ樹脂とグルシジルエステル系エポキシ樹脂との25対75の比の樹脂ブレンド総量7~12重量%と、硬化剤としてアミンアダクト硬化剤(味の素(株)製、品名「MY-24」)3重量%と、さらに溶剤として0~5重量%のエチルカルビトール(EC)、ブチルカルビトール(BC)、ブチルカルビトルアセテート(BCA)、2-2-4トリメチルベンタジオールモノイソ酪酸エステル(MIBE)の4種何れかとを、三軸ロールにて混練して調製し、実施例1と同様にして、プレブレグに印刷充填し、同様にプリント配線基板に成形した。

【0062】

【表5】

試料	エポキシ樹脂量(%)	溶剤種類	溶剤量(%)	粘度 10^3cps	固有抵抗 $10^{-3}\Omega\text{cm}$	印刷枚数
29	12.0	ナシ	0	420	0.7	320
32	11.5	EC	0.5	240	0.8	560
33	11.5	BC	0.5	210	1.1	770
34	11.5	BCA	0.5	180	1.3	720
35	11.5	MIBE	0.5	240	1.4	450
36	11.9	BCA	0.1	310	1.1	400
37	11.0	BCA	1.0	140	1.5	550
38	10.0	BCA	2.0	110	2.5	790
*39	7.0	BCA	5.0	40	6.4	1220

注) Cu粒子: 球状, $2.0\mu\text{m}$ 80wt%
 絶縁粒子: シリカ球状 $12\mu\text{m}$ 5wt%
 樹脂 ビスA 1ボリューム 75% + グリジルエステル 1ボリューム 25%
 硬化剤 アミンアダクト 3wt%

* 本発明の範囲外

【0063】表5にそれぞれのペーストを用いたときの、ペーストの室温における粘度、インナビアホールの固有抵抗値、連続印刷枚数を示す。溶剤の種類に関わらず、いずれのペーストを用いても固有抵抗値は絶縁性の樹脂を含んでいながらもCuの固有抵抗値の10倍以下の低抵抗の接続が得られた。また溶剤を2%以上添加した試料では、粘度は低下するものの接続固有抵抗値が高く、安定な信頼性は得られない。さらに連続印刷枚数では、溶剤の添加で著しく向上が見られる。これは、溶剤の添加により印刷マスク上のスキージの滑りが良くなり、マスクに残留する樹脂量が低く抑えられるからである。

【0064】従来の如く、金属粒子と液状エポキシ樹脂の系に溶剤のみを添加するのは、粘度は低下できるが低い抵抗のピアホール接続が得られなかつたのであるが、この例のように粗粒の絶縁粒子を含む系では、粗粒の絶

* 縁粒子の存在で溶剤を含んでも良好なピアホール接続が得られるようになり、かつ連続印刷性との両立も図ることができた。

【0065】(実施例6)次の例は、ペースト中の硬化剤の効果を調べたもので、第1の実施例と同様に、導体ペーストの導体粒子として平均粒径 $2\mu\text{m}$ のCu粉を80重量%と、平均粒径 $12\mu\text{m}$ の球状SiO₂、絶縁粒子を5重量%、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とグリジルエステル系エポキシ樹脂とを重量比で2.5対7.5にブレンドした樹脂総量8~14.5重量%と、硬化剤として0.5~7重量%の範囲の無水フタル酸、またはアミンアダクト系硬化剤(同上「MY-24」)と、を三軸ロールにて混練し、直径0.2mmの貫通孔を形成したプリブレグに充填した。

【0066】

【表6】

試料	硬化剤種類	硬化剤量wt%	粘度 10^3cps	固有抵抗 $10^{-3}\Omega\text{cm}$	印刷枚数
40	酸無水物	0.5	120	0.5	540
41		3.0	100	1.6	600
42		5.0	80	2.2	650
*43		7.0	30	6.6	1050
44	アミンアダクト	0.5	150	0.8	660
45		3.0	220	0.7	530
46		5.0	750	2.2	430
*47		7.0	2250	2.0	50

* 本発明の範囲外

【0067】表6にそれぞれのペーストを用いたときの、ピアホール充填用導体ペーストの室温の粘度、インナビアホール導体の固有抵抗値と連続印刷枚数を示す。硬化剤の重量比に拘わらず、いずれのペーストを用いて

も固有抵抗値は、絶縁性の粗い粒子の効果として、Cuの固有抵抗値の10倍以下の低抵抗の接続が得られる。

【0068】しかしアミンアダクト硬化剤のような固体粉末では、その添加量が多くなるとペースト粘度が高く

なり、硬化剤が5重量%を超えるペーストでは、ピアホール充填が困難となる。また酸無水物のような揮発性が大きい硬化剤では、その揮発量が2%を超えるものは基材と電極の膨れにより満足な両面銅クラッド板が得られない。

【0069】(実施例7)この実施例では、導電ベーストは、導電粒子として平均粒径2μmのCu粉末を80重量%と、平均粒径12μmの球状SiO₂、絶縁粒子を5重量%、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とグルシジルエステル系エポキシ樹脂とを25対75の重量比でブレンドした樹脂総量11.5重量%と、硬化剤として3重量%のアミンアダクト硬化剤(上記の「MY-24」)、さらにBCA溶剤を0.5重量%とを三軸ローラにて混練して導体ベースト調製した。導体ベーストを、直径0.2mmの貫通孔を形成したプリプレグに充填してアラミド-エポキシ樹脂複合プリプレグを形成した。

【0070】次に、実施例1で接続抵抗を測定するためのパターンを形成して作製した別体のアラミド・エポキシ両面基板2枚の間に、上記のプリプレグを挟んで、これに熱プレスを用いてプレス温度180°C、圧力50kg/cm²で60分間の加熱圧着を行って、4層プリント基板を形成した。

【0071】4層基板の2、3層間に形成されたインナーピアホールの接続抵抗は、実施例1と同様の抵抗値を示した。同様に6層プリント基板においても、4層と同じ接続抵抗値で、同様の信頼性が得られた。

【0072】また、上記のペーストを用いて実施例1と同様の方法にて作製したアラミド・エポキシ両面基板1枚の両側に、上記のペーストを直径0.2mmの貫通孔を形成したプリプレグに充填した2枚のアラミド-エポキシプリプレグをはさみ、これを熱プレスを用いてプレス温度180°C、圧力50kg/cm²で60分間加熱加圧して4層プリント基板を形成した。この4層プリント基板においても、同等のピアホールの接続抵抗が得られた。さらにこの方法を用いて作製した6層プリント基板においても、同様の信頼性が得られた。

*

*【0073】また実施例1と同様の方法にて作製したアラミド・エポキシ両面基板の代わりに回路形成されたセラミック基板を用いても同様のピアホール接続抵抗の信頼性が得られた。

【0074】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明のピアホール充填用導体ベーストは、特に粗粒の絶縁粒子を添加することにより、粘度上昇を支配する微小なCu粒子添加量を接触確率を低下させることなく減らせることができ、これにより多数回の連続印刷時のベースト粘度の安定性を向上させる効果がある。さらに、沸点の高い少量の溶剤添加は、ベーストの粘度低下に有効で、熱圧着成形時の基板の膨れなどの欠陥発生を防止でき、且つ粗粒絶縁粒子の併用添加に伴うピアホール接続信頼性と共に粘度安定性を確保でき、導体ベーストの印刷充填の性能を高めることができる。

【0075】本発明の導体ベーストを用いたプリント配線基板によればスルーホールメッキ技術を用いることなくピアホール接続導体の固有抵抗値が低くて、且つピアホール接続に対する信頼性の高いプリント配線基板を簡便且つ容易に実現することができ、その多層化も容易に実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例における両面プリント基板を示す断面図。

【図2】本発明の実施例に係る両面プリント基板の形成するための工程を示す断面図。

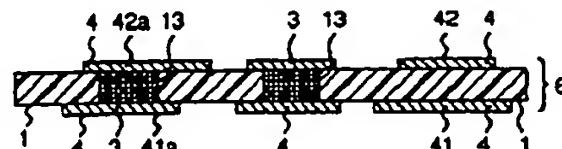
【図3】本発明の実施例に係る多層プリント基板の形成方法の工程を示す断面図。

【符号の説明】

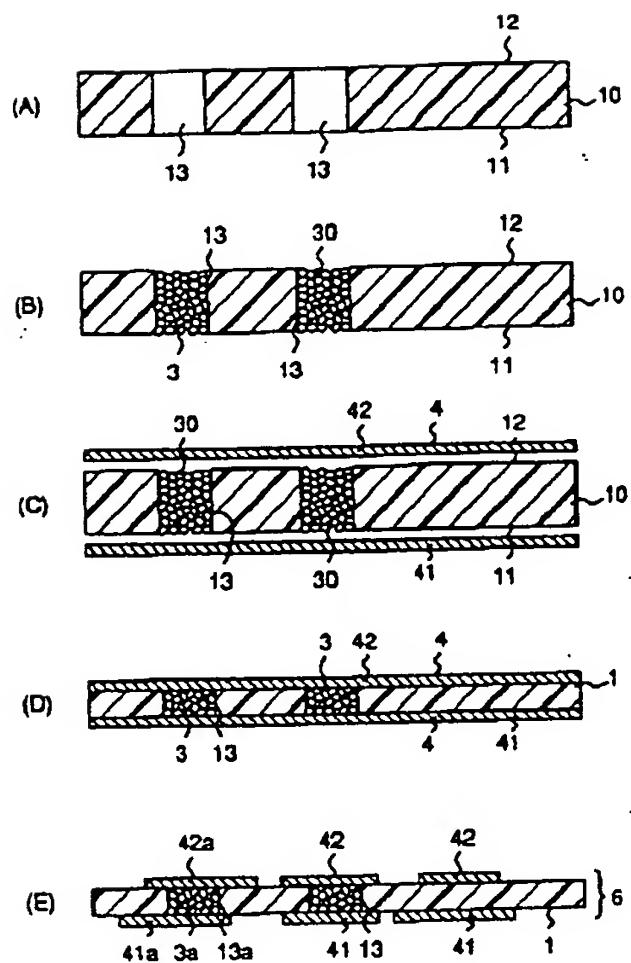
- | | |
|----|----------|
| 1 | 基材層 |
| 10 | プリプレグ |
| 3 | Cu粒子 |
| 4 | 銅箔 |
| 6 | 両面プリント基板 |
| 61 | 多層プリント基板 |

*

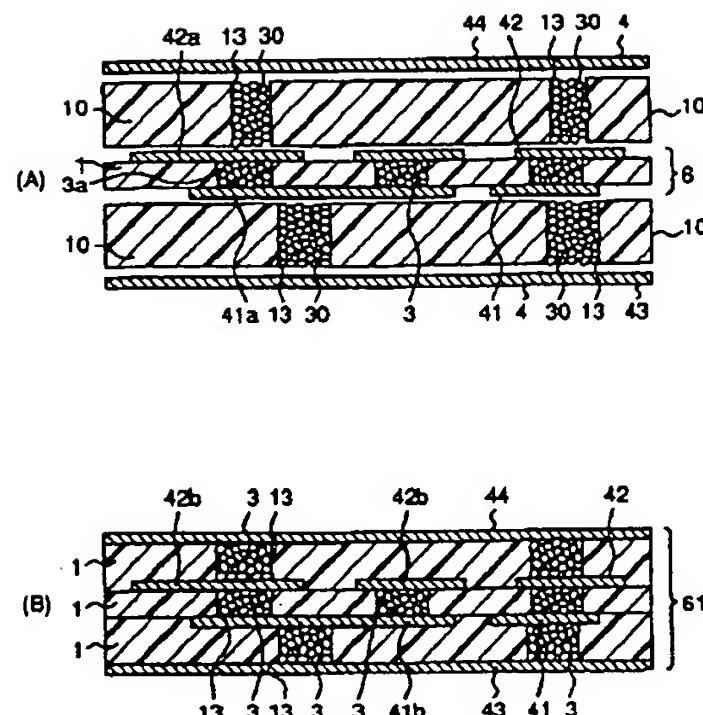
【図1】



〔図2〕



〔図3〕



フロントページの続き

(51)Int.CI.*

H 0 5 K 3/46

識別記号

F I

H 0 5 K 3/46

S

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-256687

(43)公開日 平成10年(1998)9月25日

(51)Int.Cl.⁶

H 05 K 1/09
C 08 K 3/00
C 08 L 63/00
H 05 K 3/40
3/46

識別記号

F I

H 05 K 1/09 A
C 08 K 3/00
C 08 L 63/00 C
H 05 K 3/40 K
3/46 N

審査請求 未請求 請求項の数15 OL (全 12 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平9-60568

(22)出願日

平成9年(1997)3月14日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 中谷 賢一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 川北 晃司

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 小川 立夫

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

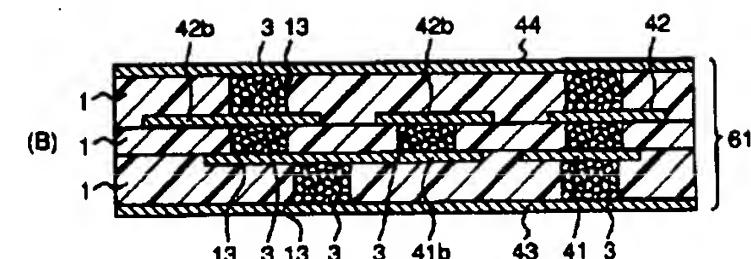
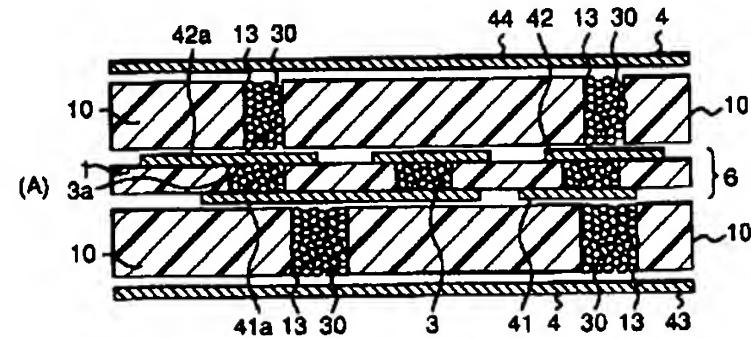
(74)代理人 弁理士 青山 茂 (外1名)

(54)【発明の名称】 ピアホール充填用導体ペースト組成物とそれを用いたプリント配線基板

(57)【要約】

【課題】 スルーホールメッキ技術を用いることなく電極層間のインナビアホール接続を行うことが可能なピアホール充填用ペーストおよびそれを用いた多層プリント配線基板を得ることを目的とする。

【解決手段】 細粒のCu粒子、粗粒の絶縁粒子、液状エポキシ樹脂及び硬化剤から、低粘度で低揮発性のピアホール用導体ペーストを形成する。貫通孔が形成された積層基材に導体ペーストを印刷充填し、両側の銅箔とともに、熱圧着後両面が電気的にインナビアホール接続がなされたプリント配線基板とする。大きな粒子径の絶縁粒子を添加することにより、Cu粒子添加量を減らして、低固有抵抗のピアホール接続とその高信頼性が得られ、ペースト自体の低粘度化と連続印刷性の向上が図れる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】以下の成分を含むビアホール充填用導体ペースト組成物、

(a) 平均粒径が0.5~8μmのCu粒子70~90重量%、

(b) 平均粒径が8~20μmの絶縁粒子0.5~15重量%、及び、

(c) 熱硬化性液状エポキシ樹脂6~17重量%。

【請求項2】以下の成分を、必須成分として含み、粘度が 2×10^6 c p s以下であるビアホール充填用導体ペースト組成物、

(a) 平均粒径が0.5~8μmで、比表面積が0.1~1.5 m²/gであり、且つ表面酸素濃度が1.0重量%以下であるCu粒子70~90重量%、

(b) 平均粒径が8~20μmである絶縁粒子0.5~15重量%、

(c) 液状エポキシ樹脂6~17重量%、及び、

(d) 硬化剤0.5~5重量%。

【請求項3】以下の成分を、必須成分として含み、粘度が 2×10^6 c p s以下であるビアホール充填用導体ペースト組成物、

(a) 平均粒径が0.5~8μmで、比表面積が0.1~1.5 m²/gであり、且つ表面酸素濃度が1.0重量%以下のCu 70~90重量%、

(b) 平均粒径が8~20μmである絶縁粒子0.5~15重量%、

(c) 液状エポキシ樹脂6~17重量%、

(d) 硬化剤0.5~5重量%、及び

(e) 溶剤0.1~2重量%。

【請求項4】上記絶縁粒子が、無機材料より形成されているを特徴とする請求項1ないし3に記載のビアホール充填用導体ペースト組成物。

【請求項5】上記絶縁粒子が、酸化ケイ素、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム及び酸化カルシウムの中から選ばれた1種以上の無機材料より形成されていることを特徴とする請求項1ないし3に記載のビアホール充填用導体ペースト組成物。

【請求項6】上記絶縁粒子が、軟化温度100°C以上の合成樹脂であることを特徴とする請求項1ないし3に記載のビアホール充填用導体ペースト組成物。

【請求項7】上記絶縁粒子が、シリコーン樹脂、ポリイソシアネート樹脂、ポリイミド樹脂、芳香族ビニル樹脂、アクリル樹脂から選ばれた1種以上であることを特徴とする請求項1、2、3又は6に記載のビアホール充填用導体ペースト組成物。

【請求項8】上記絶縁粒子が、粒子表面に導電性金属層が形成されているとを特徴とする請求項1ないし6に記載のビアホール充填用導体ペースト組成物。

【請求項9】上記液状エポキシ樹脂が、ダイマー酸をグリシジルエステル化したエポキシ化合物を10重量部

以上含有することを特徴とする請求項1ないし3に記載のビアホール充填用導体ペースト組成物。

【請求項10】上記硬化剤が微小カプセル潜在型であることを特徴とする請求項1ないし3に記載のビアホール充填用導体ペースト組成物。

【請求項11】上記溶剤が、上記液状エポキシ樹脂に相溶性であり、その沸点が200°C以上を有する請求項1ないし3に記載のビアホール充填用導体ペースト組成物。

【請求項12】上記溶剤が、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、2-2-4トリメチルペンタンジオールモノイソ酪酸エステルから選ばれた1種以上からなることを特徴とする請求項2に記載のビアホール充填用導体ペースト組成物。

【請求項13】少なくとも1層の絶縁基材層と2層以上の電極層を有し、各々の絶縁基材層を貫通したビアホール中に請求項1ないし3に記載の導体ペーストを充填硬化して成るビアホール導体を有し、ビアホール導体により各電極層間が電気的接続されたプリント配線基板。

【請求項14】上記絶縁基材層が、繊維補強材と熱硬化性樹脂との複合材であることを特徴とする請求項13に記載のプリント配線基板。

【請求項15】絶縁基材層が、アラミド不織布とエポキシ樹脂の複合材であることを特徴とする請求項13に記載のプリント配線基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子材料部品の分野に属し、基板のビアホールに充填して、相互接続電極を形成するための導体ペースト組成物と、これを用いたプリント配線基板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の高性能化、小型化に伴い、プリント配線基板には高密度化と多層化が求められている。LSI間や部品間の電気配線を最短距離で接続できる基板の層間の電気接続方式としてスルーホール接続とインナビアホール接続法がある。

【0003】一般のガラス補強エポキシ多層基板に用いられるようなスルーホール接続は、貫通孔に導電性の金属をメッキすることで層間の電気接続を行うため、必要な特定の層間電極にのみ接続することは困難であり、また通常は基板最上層に電極のランドを有する構成であるため、その部分に表面実装部品の電極ランドを形成することができないことから、これらの制約により部品の実装密度を上げることは難しい。

【0004】これらの問題を解決する方法として貫通孔ではなく、積層基板の半分厚みまでの孔を開けて貫通孔を減らす方法や、スルーホールに導体ペーストを充填し更にメッキする工程にて基板最上層の孔を塞ぎ、実装密度

を向上させる方法（特願昭52-105705号）などが行われているが、製造工程が複雑になりコストならびに量産性に問題がある。

【0005】これに対して、インナビアホール接続は、多層プリント基板の任意の層間電極を任意の位置で接続する方法であって、最も回路の高密度の配線を図れることが知られている。インナビアホール接続では、必要な各層間のみの接続が可能であり、さらに基板最上層にも貫通孔がなく実装性も優れている（特願平5-077840号、特願昭61-191606号）。しかしこの接続方式を樹脂基板（例えば、ガラスエポキシ基板）に適用した場合には、両面基板では低粘度の溶剤型銀ペーストを貫通孔に印刷法を用いて埋め込んだ後、乾燥硬化させ導通を確保するのであるが、基板成形後のビアホール導体の接続固有抵抗値は $10^{-3}\Omega\cdot cm$ 程度と高く、またヒートサイクル等の耐熱衝撃における導体ないしはプリント基板の信頼性の点で課題が残されている。

【0006】インナビアホール方式においては、ビアホール導体の形成は、ビアホールへの導体ペーストの印刷による充填がなされるが、導体ペーストには、充填を容易にするための導体ペーストを低粘度化する必要があり、これには、従来は、ペースト中の導体粒子量を少なくしたり、粒子の比表面積を小さくするために大きな導体粒子を用いたり、ペースト中に低沸点の溶剤あるいは反応性希釈材を添加するなどの方法が行われていた（例えば、米国特許第5326636号）。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ペーストの低粘度化のために、導体フィラーの添加量を減らしたり、あるいは大きな粒子を用いることは、導体フィラー同士の接触点が少なくなりビアホールの接続抵抗値が大きくなり、また、ヒートサイクル等の熱応力が繰り返し発生するような使用環境では、信頼性が確保できない課題があった。

【0008】低沸点の溶剤あるいは反応性希釈剤を添加する方法では、熱プレスの硬化中にこれら成分の揮発による重量減少が大きく、この揮発成分のために基材に崩れが生じたり、あるいは配線銅箔との接着力が弱くなる問題があった。また印刷時にペースト中の樹脂成分だけが印刷マスクに膜状に付着して、ペーストの組成ずれが生じ、ペースト粘度の上昇から連続印刷に課題があつた。

【0009】本発明の目的とするところは、配線基板に充填して形成したインナビアホール導体の固有抵抗の小さいインナビアホール充填用のペースト組成物を提供して、このインナビアホール導体による電極層間の電気的接続を確保し、さらに、インナビアホール導体の耐熱衝撃性を高めることにある。また、本発明の目的は、低粘度で低揮発性で連続印刷性に優れインナビアホール充填用の導体ペーストを提供することにある。さらに、本発

明の目的は、溶剤による低粘度で且つ低揮発性で、基板やビアホール導体の崩れなどの欠陥発生を防止し得る導体ペーストを提供するものである。

【0010】本発明の他の目的は、このような導体ペーストの使用により信頼性に富んだインナビアホール導体を形成して、電気的接続性やヒートサイクルに対する信頼性の高い多層プリント配線基板を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、概して言えば、ビアホール導体用のペーストが、細粒のCu粒子と粗粒の絶縁粒子とを一定の割合でエポキシ樹脂液中に分散させて成る導電性組成物であり、ペーストは、粗粒の絶縁粒子によるペーストの流動性を高めて印刷性能を保持しビアホールへの充填を容易にし、ビアホール充填時には、粗大な絶縁粒子間に集積した細粒Cu粒子相互の接触頻度を高めて、硬化時には、細粒Cu粒子相互の接触による固有抵抗を低下させたビアホール導体となすものである。

【0012】本発明は、詳しくは、ペーストが、Cu粒子と絶縁粒子の2種のフィラーをそれぞれ平均粒径を特定の範囲に選択し、これらフィラーと液状エポキシ樹脂の特定範囲の含有量を規定して、この導電性組成物をビアホール内に充填して硬化させることにより信頼性の高いビアホール導体を形成する。このようなペーストは、基本的には、(a) 平均粒径が $0.5\sim 8\mu m$ のCu粒子70~90重量%と、(b) 平均粒径が $8\sim 20\mu m$ の絶縁粒子0.5~15重量%と、(c) 熱硬化性液状エポキシ樹脂6~17重量%と、からなる組成を有するものである。

【0013】本発明は、さらに、上記組成のペーストを、基板の1又は2以上の絶縁基材層を貫通したビアホール中に充填して熱圧着して硬化させて成るビアホール導体を有し、ビアホール導体により各電極層間が電気的接続されたプリント配線基板を含む。基板は少なくとも1層以上の絶縁基材層と2層以上の電極層を有するもので、ペースト硬化物の導体でビアホール接続を行う多層プリント基板を提供するものである。

【0014】

【実施の形態】まず、本発明のペースト中にあって導電体粒子であるCu粒子は、ビアホール導体中にあって相互接続により導電性を付与するが、導体フィラーは、本発明において、ペースト組成物中に高濃度に含有される必要がある。その含有量は、70~90重量%の範囲とし、この範囲では、導体粒子同士の接触確率が高く、接続ビアホール導体の固有抗値及び熱的又は機械的応力による基板歪みが加わった際の導通を確保することができる。70重量%未満では、導体粒子同士の接触頻度が低くなり低い固有抵抗が得られず、90重量%より多いと、ペースト硬化物中の樹脂成分が少なくて結合強度

が得られない。

【0015】また、Cu粒子の粒径は、このような低い固有抵抗値と、高信頼性を得るために、あまり大き過ぎると相互の接触確率が減少する。一方粒径をあまり小さくすると比表面積が上昇して増粘硬化により、ペースト粘度が高くなり印刷が困難になる。このために、Cu粒子の平均粒径が0.2~8μmの範囲にあることが必要で、これにより導体フィラーを高濃度に分散させることができる。

【0016】Cu粒子の比表面積は、ペーストの粘度上昇を抑えるためには、相対的に小さいのがよく、上記の0.2~8μmの範囲の平均粒径を前提にして、比表面積の値は0.1~1.5m²/gが適当であり、更に望ましくは0.1~1.0m²/gであることが望ましい。

【0017】Cu粒子の形状については、球状、フレーク状等の上記特性を有するものであれば使用可能であり、導体フィラーとしてCu粒子は、マイグレーションの抑制、経済的供給と価格の安定性の面から望ましいのであるが、しかし、銅粉末は一般に表面酸化され易く、本発明では、銅粉末の酸化皮膜がピアホール導体の導電性を阻害することとなるため銅粉末の表面における酸素濃度は1.0%以下であることが望ましい。

【0018】次に、ペースト中の絶縁粒子について、絶縁粒子は、Cu粒子より粒径が大きくされて、導電性を確保するためのCu粒子と共にペースト中に分散され、大きな粒子である絶縁粒子がCu粒子を押し退け、押し退けられたCu粒子群の接触頻度を増加させる。これにより接続固有抵抗の小さいインナビアホール導体が実現できる。換言すれば、Cu粒子よりも粗粒の絶縁粒子を添加することにより、粘度上昇を支配する細粒のCu粒子添加量を減らせるこを意味する。さらに、絶縁粒子は、その粒径が大きいために、Cu粒子の一部を絶縁粒子で置換しても、Cu粒子の接触確率を減少させないで、しかも、ペースト粘度を低下させることができるのである。

【0019】絶縁粒子は、8~20μmの範囲の平均粒径が望ましく、またその添加量は、Cu粒子の上記添加量に対して0.5~1.5重量%が望ましい。絶縁粒子の添加は、連続印刷時のペースト粘度の安定性を向上させる効果もある。即ち、絶縁基板に設けたピアホールに導体ペーストを充填するに際して、所定のピアホールにだけ充填させるためのマスクや印刷スクリーンが使用され、このマスク上にスキージなどでペーストを刷り込むことによって充填が行われるが、この際ペースト中の樹脂成分だけがマスク表面に樹脂皮膜となって付着残留して、この結果、同じペーストで印刷を繰り返すとペースト中の各フィラー部分と樹脂部分の組成比率が変化する。これにより印刷時のペースト粘度が次第に上昇しついには印刷ができない程固くなる。このような従来のペ

ーストに対し、本発明のペーストは、粒径の大きな絶縁粒子の添加により粒子フィラー全成分の比表面積が小さくされているため、樹脂含有量の減少に対する粘度上昇を低く押さえることが可能となる。この作用を發揮させ得る絶縁粒子は、平均粒径が8~20μmが望ましく、またその添加量は、0.5~1.5重量%が望ましい。

【0020】絶縁粒子としては、無機材料も有機材料も使用可能であり、無機材料は、特に非金属無機材料、例えば、酸化物粒子、ガラス粒子、セラミックス粒子などが利用できる。絶縁粒子には、例えば、酸化ケイ素(SiO₂)、酸化アルミニウム(Al₂O₃)、酸化カルシウム(CaO)、酸化マグネシウム(MgO)などの酸化物粒子が好ましく利用される。

【0021】また、絶縁粒子には、有機材料として、合成樹脂の使用も可能であり、合成樹脂は、熱圧着による基板材料の積層工程においてペースト中でCu粒子を押し退けてCu粒子群に集合させるに充分な硬さが必要であり、この点から、樹脂材料の軟化点は100°C以上が望ましく、特に、軟化点が150°C以上であればさらによい。この樹脂には、この点から、シリコーン樹脂、ポリイソシアネート樹脂、ポリイミド樹脂、芳香族ビニル樹脂(例えば、ポリスチレン樹脂やジビニルベンゼン樹脂)、アクリル樹脂(好ましくは、ポリメチルメタクリレート樹脂)などの合成樹脂が使用される。

【0022】本発明においては、さらに、絶縁粒子の表面に導電性金属層を形成したものが好ましく使用され、これにより、ピアホールの電極導体の固有抵抗をさらに低下させる効果が大きくなる。このため、上記絶縁粒子にAu、CuやNiなどの金属を表面メッキしたものが使用され、絶縁粒子の金属層は、Cu粒子と接触して、Cu粒子の凝集による接触確率の増大とともに自体の表面導電性のため、さらにピアホール導体の接続抵抗を低下できる。

【0023】次に、ペースト中の液状のエポキシ樹脂については、ペースト中に上記Cu粒子及び絶縁粒子のフィラーを分散させて、ペーストに印刷充填に必要な流動性を付与し、ピアホール中に充填後の硬化により、上記のフィラー粒子相互を固定するものである。液状エポキシ樹脂は、一液で無溶剤型の導体組成物を形成するために、エポキシ系の液状樹脂が基本的に利用される。液状のエポキシ樹脂のペースト中への含有量は、6~1.7重量%とするのが適当であり、6重量%未満では、ペースト粘度が高くなり印刷適性上問題となり、また、基板材料や電極層との接着性が確保されず、ヒートサイクル等の熱衝撃に伴う導体の抵抗値の変動を抑えることが難しくなる。他方では、液状のエポキシ樹脂のペースト中に含有量が1.7重量%を越えると、Cu粒子の接触頻度が低下して、硬化した導体の固有抗を低下させる傾向が生じる。

【0024】上記配合の導体フィラーを高濃度に分散す

るためには、エポキシ樹脂は 1.5×10^3 cps以下の粘度が必要であり、それ以上の粘度のエポキシ樹脂を用いると導体組成物をペースト化した際ペーストの粘度が著しく高くなり、ペースト粘度が 2×10^6 cps以上となって、ビアホール充填作業が困難になる。

【0025】液状のエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、アミン型エポキシ樹脂などのように、分子中に2以上のエポキシ基を有する液状エポキシ樹脂が使用され、好ましくは3以上のエポキシ基を有する多官能基液状エポキシ樹脂が使用される。また、揮発分を少なくするために液状エポキシ樹脂を分子蒸留したものも使用され得る。

【0026】特に、液状のエポキシ樹脂としては、ダイマー酸をグリシジルエステル化したエポキシ化合物は未硬化樹脂として低粘度であると同時にその硬化物が優れた可撓性を示し、応力に対する緩和効果が大きいためエポキシ樹脂中に10重量部以上配合するとビアホール導体構造の信頼性が高くなる。

【0027】硬化剤については、液状エポキシ樹脂を硬化させるための一般的な硬化剤が使用可能である。硬化剤を例示すると、ジシアンジアミド、カルボン酸ヒドラジド等のアミン系硬化剤、3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素等の尿素系硬化剤、無水フタル酸、無水メチルナジック酸、無水ピロメリット酸、無水ヘキサヒドロフタール酸等の酸無水物系硬化剤、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルフォン酸等の芳香族アミン系(アミンアダクト)硬化剤が代表的に用いられる。

【0028】これらの硬化剤の中で、特にペースト組成物の貯蔵安定性およびペーストの充填・印刷等の作業性の観点より、硬化剤を予め微小なカプセルに充填封入した固形状の潜在性硬化剤が望ましい。前記絶縁粒子と混合したものはさらにビアホール接続に有利である。

【0029】本発明のペースト組成物には、溶剤が添加されるのが好ましいが、溶剤は、ペーストに溶解してその粘度及び流動性を調整するものである。本発明のペースト組成物は、ビアホールに充填された後加熱圧縮されるときに、揮発成分が揮散してビアホールに充填した導体構造中にボイドが発生したり、あるいはプリプレグの剥離を生じたりすることがないよう揮発分の抑制が必要である。その揮発量は出来るだけ少ない方が望ましいが、組成物中に2.0%以下だと上記のような不具合は起こらない。このため揮発成分の代表例である溶剤は組成物中に2.0%以下であれば実使用上問題なく、むしろ前記のようにペースト組成物のビアホール充填の際にマスク上で刷り込むときの滑りが良くなり印刷スピードをあげられるばかりか、樹脂成分のマスクへの付着量も減少し連続印刷性に良好な効果がある。

【0030】従来は、このように溶剤添加の効果は知ら

れていたが、溶剤を添加することでその分だけ導体フィラーの分散が良くなりすぎ接触確率が逆に減少させてしまう。そのため、溶剤添加して粘度を下げた分だけ導体フィラーを增量させる必要が生じ、結果として連続印刷性を悪くしてしまう。これに対して、本発明では、上記したように同時に大きな粒径の絶縁粒子を添加することで銅粒子間の接触確率を低下させないで、溶剤による連続印刷に適した流動性とペースト組成変動の防止を確保することができるるのである。

【0031】本発明の組成物のための溶剤としては、液状エポキシ樹脂に相溶性があり、且つ、好ましくは、その沸点が200°C以上であるものが採用される。このような溶剤を例示すると、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート又は2-2-4トリメチルペンタンジオールモノイソ酪酸エステルが好ましく使用され、これらの溶剤は、ペースト組成物の基板へ充填する際の連続印刷時のマスク上のスキージ滑りが良くなり、且つ、このビアホール充填後の基板と電極との積層形成時の加熱加圧によっても硬化中のペーストないしは基板の膨れの発生を防止することができる。このように積層時の膨れを防止できるのは、上記溶剤の沸点が積層温度より高く、溶剤は上記積層温度においても蒸発し難いためである。そして、この積層後に基板の熱応力緩和を目的としてなされる後熱処理の段階では、溶剤は徐々に蒸発させることができ、溶剤の蒸発が、基板材料の硬化した後であれば膨れる心配はない。

【0032】本発明によれば、このようにして、低粘度で低揮発性のビアホール充填用導体ペースト組成物が得られ、容易にインナビアホール接続を含んだ信頼性の優れた多層プリント配線基板を形成することが可能となる。配線基板としては、樹脂基板が使用され、特に、基板強化のために繊維補強熱硬化性樹脂シートが使用される。このためのプリプレグとしては、ガラス繊維補強エポキシ樹脂シートや、紙含浸フェノール樹脂シート、アラミド繊維補強エポキシ樹脂シート等が好ましく使用され、基板は、積層時のプレス時にその厚みがプリプレグより硬化後薄くなるものが低抵抗接続、信頼性の面より望ましい。

【0033】以下、本発明のビアホール充填用導体ペーストを用いた多層プリント基板の例を図面に基づき詳細に説明する。図1は、多層プリント配線基板を作製するための基本となる両面プリント基板6の断面図を示すが、プリント基板6は積層基材1、銅箔4(図の場合は配線パターンに形成された銅箔41a、42a)、導体ペースト30が硬化したビアホール導体13とからなっている。

【0034】積層基材1としては、現在知られており、上述した樹脂基材が使える。基材の加熱加圧する前段階では、プリプレグ10(図2(A))と称され、芯材のガラス繊維やアラミド繊維等の織布又は不織布に未硬化

の熱硬化性樹脂が含浸してある。基材には、上述のように、例えば、ガラスエポキシ基材（ガラス繊維補強エポキシ樹脂シート）、アラミドエポキシ基材（アラミド繊維補強エポキシ樹脂シート）、紙フェノール基材（紙含浸フェノール樹脂シート）等が使用される。

【0035】図2(A)において積層基材のプリプレグ10には、貫通孔13、13を形成して、ビアホール13、13とされる。貫通孔13、13の形成には、一般にはドリルによる穿孔や材料によってはレーザビームによる孔加工が利用される。図2(B)には、貫通孔13、13に、上述の導体ペースト30が充填され、図2(C)には、プリプレグ10の両面11、12を銅箔4、4ではさんであり、図2(D)は、プリプレグ10の銅箔4、4からプレスにより加熱加圧をして熱圧着した後の状態を、それぞれ示している。このようにプリプレグ10は圧縮されて厚みが薄くなり、基材樹脂が硬化して銅箔4、4と接合されて基板1とされ、さらに、プリプレグ10を開けた貫通孔13は、加熱加圧後にペーストの金属充填量が変わらないので、拡径されて、ペースト30が硬化後にビアホール導体3とされている。

【0036】この状態の導体3は、圧縮されて上下両面銅箔と接続されており、上下両面銅箔を電極として電気的接続の役割を果たす。図2(E)は、表面の銅箔41、42を加工（エッチング等）して、所望の配線パターンを形成し、加工後の銅箔41a、42aは回路導体となる。実用に供せられるプリント基板は、この後、半田レジストを塗布したり、文字や記号を印刷したり、装着部品を固定するための穴開けをするなどの工程が続く。

【0037】図3(A、B)には、上述のプリント配線基板6の形成方法を繰り返し用いて多層プリント基板61を成形する工程を示すが、図3(A)は芯になるプリント基板6の両側（上下面）に、既に図2(B)で図示した貫通孔13に導体ペーストを充填したプリプレグ10、10を集積し、その両面にさらに銅箔4、4を対面して配置している。この状態で、上下面の銅箔4、4から加熱加圧すれば、図3(B)に示すように、基材層間の電極41b、42bがインナビアホール導体3で接続された多層プリント基板61が得られる。この後、さらに上下面の銅箔43、44を所望のパターン形状の電極にエッチング加工すれば、この例のように、4層の多層プリント基板61が完成する。必要によりこの工程を繰り返しを行えば、より層数の多い多層プリント基板を作ることが出来る。

【0038】この例の多層プリント基板の形成方法においては、図3に示すように、芯の両面プリント基板には、図1の両面プリント基板を用いたが、必ずしもその必要はなく、従来あるスルーホール両面プリント基板が使用可能であることは容易に判る。この場合、スルーホールの貫通孔は前もって埋めておいたほうがよい。スル

ーホール基板ばかりでなくセラミックの基板等が使えることは言うまでもない。

【0039】

【実施例】

(実施例1) プリント基板用のプリプレグとしては、200μmの厚みのアラミド不織布（帝人（株）製、品名「TA-01」）にエポキシ樹脂を含浸した外形寸法500×500mmのシートを使用し、このプリプレグの両面に厚み20μmのポリエチレンフィルムを熱プレスを用いて、前記エポキシ樹脂が硬化しないように、100°Cの温度で10kg/cm²の圧力で貼合わせ、次いで、ドリルを用いてこのプリプレグに直径0.2mmの貫通孔、即ちビアホールを多数形成した。

【0040】ビアホール充填用導体ペーストとして、球形状ならびにフレーク形状のCu金属粒子70~85重量%と、平均粒径12μmの球状シリカ(SiO₂)の絶縁粒子を0~15重量%と、樹脂成分としてビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ（株）製、品名「エピコート828」）3重量%とグルシジルエステル系エポキシ樹脂（東都化成（株）製、品名「YD-171」）9重量%と、エポキシ樹脂の硬化剤として、アミンアダクト硬化剤（味の素（株）製、品名「MY-24」）3重量%とを、三軸ロールにて混練してペーストに調整した。

【0041】表1に、Cu粒子の形状、平均粒径と比表面積、及びペースト粘度を示す。ペーストの粘度は、組成調製後のペーストについて室温においてE型粘度計（JIS K-7117に準拠して）測定した0.5rpm時の低速回転粘度で示した。

【0042】充填方法は、前記のプリプレグ上のポリエチレンフィルムをマスクとし、既存のスクリーン印刷機を用い直接ポリエチレンフィルム上に上記の導電ペースト300gをポリウレタンスキーで刷り込んで、基板表面からビアホールに充填した。

【0043】ペーストが充填されたプリプレグから前記ポリエチレンフィルムを剥離し、次いで、35μmの銅箔をプリプレグの両面に貼合わせ、これを熱プレスを用いてプレス温度180°C、圧力50kgf/cm²で60分間加熱加圧して両面銅クラッド板を形成した。以上のような方法を用いて形成した両面銅クラッド板を公知のエッチング技術を用いて電極パターンを形成して、配線基板とした。

【0044】表1にそれぞれのペーストを用いたときの連続印刷を行い粘度が2×10⁶ cps以上になるまでの印刷枚数と、インナビアホール導体の固有抵抗値と、を示す。インナビアホール導体の固有抵抗値を測定する方法は、前記両面基板に形成した500個のビアホールを直列にして銅箔に形成した配線を通して4端子測定法で抵抗値を測定し、測定抵抗値から銅箔分の抵抗を差し引きして、ビアホール導体500個の抵抗を求め、さら

に基板の厚みと穴径からその充填体積を求め、計算で固有抵抗値を算出した。ここで実施例で用いた金属Cu粒子の固有抵抗値は、 $1.7 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$ であった。

【0045】

【表1】

試料	銅粒子				シリカ 添加量 wt%	粘度 10^3cps	固有抵抗 $10^{-5} \Omega \text{cm}$	印刷 枚数
	粉末 形状	粒径 μm	比表面積 m^2/g	添加 量 wt%				
* 1	球	2.0	0.37	85	0	2300	7.1	120
2				84.5	0.5	1540	3.2	150
3				84	1.0	1205	0.5	230
4				83	2.0	680	1.3	250
5				80	5.0	420	1.2	320
6				75	10.0	310	1.4	400
7				70	15.0	110	1.6	520
8		フレーク	5.0	83	2.0	120	0.5	230
9				80	5.0	40	0.4	380

*) 発明の範囲外

【0046】この表1からも明らかなように、絶縁粒子のシリカ(SiO_2)添加量の増加に従いCu粒子の添加量を減少させても、ペースト粘度が低下して、また、インナビアホール導体の固有抵抗値も上昇せずにむしろ低下しているのがわかる。さらに連続印刷枚数も絶縁粒子の添加量に従い増加していることがわかる。さらにいずれのペーストを用いても、ビアホール導体の固有抵抗値は、絶縁性の樹脂を含んでいながらもCuの固有抵抗値の10倍以下の低抵抗の接続が得られている。このことからも絶縁性の SiO_2 粒子の添加によりCu粒子の接触確率が向上する効果がわかる。

【0047】(実施例2)この実施例は、導体ペーストの導電粒子として平均粒径 $2 \mu\text{m}$ のCu粉を80重量%と、種類の異なる8種類の絶縁粒子(シリカ、アルミニウム、マグネシア、カルシア、ポリシアネット、ポリイミ

ド、ポリメチルメタクリエート(PMMA)、及びポリスチレン)を各5重量%と、樹脂として12重量%のビスフェノールF型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ(株)製、品名「エピコート807」と、硬化剤としてアミンアダクト硬化剤(味の素(株)製、品名「PN-23」)3重量%とを、三軸ロールにて混練し、これを実施例1と同じプリプレグに充填印刷した。表2に各種絶縁粒子の種別と調整後のペースト粘度(その測定法は、実施例1と同じ)を示した。

【0048】導体ペーストは、実施例1と同様のプリプレグを使用し、同じ要領で、ビアホールに導体を備えた配線基板を形成した。

【0049】

【表2】

試料	絶縁粒子			測定結果		
	粒種	粒径 μm	添加量 wt%	粘度 10^3cps	固有抵抗 $10^{-3}\Omega\text{cm}$	印刷枚数
5	シリカ	12	5	420	1.2	320
10	シリカ	16	5	240	2.3	390
11	アルミナ	10	5	370	1.5	260
12	アルミナ	15	5	190	1.7	310
13	マグネシア	12	5	280	1.1	320
14	カルシア	12	5	210	1.2	370
15	シリカネット	10	5	330	1.3	420
16	ポリイミド	15	5	380	0.8	330
17	PMMA	16	5	400	0.8	380
18	ポリスチレン	14	5	350	0.9	330

Cu粒子；球状、平均粒径：2.0 μm 、比表面積：0.37 m^2/g
Cu粒子添加量：8 wt%一定

【0050】表2に、絶縁粒子の異なる各ペーストを用いたときの、インナビアホール導体の固有抵抗値などを示す。いずれのペーストを用いても固有抵抗値は、絶縁性の樹脂を含んでいないながらもCuの固有抵抗値の10倍以下の低抵抗の接続が得られた。

【0051】またこの実施例では、いずれのプリント基板も、ヒートサイクル試験を行った。これは、基板に加熱冷却の繰り返し（-55°C～125°C各30分）を1000サイクルまで行って、そのビアホール抵抗値の変化を求めたが、表2に示したようにビアホール固有抵抗値の変化は初期固有抵抗値に対して10%以下であり、ビアホールの信頼性が損なわれていないことが判る。同様に連続印刷枚数にも改善されている。

【0052】（実施例3）この実施例では、導電ペーストの金属粒子として平均粒径2 μm の銅粉を80重量%と、絶縁粒子としての平均粒径12 μm の球状シリカ（ SiO_2 ）粒子を5重量%と、エポキシ樹脂として、A群（ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノ-

ルF型エポキシ樹脂）とB群（脂環式エポキシ樹脂、アミン型エポキシ樹脂、またはグルシジルエステル系エポキシ樹脂）との2種類の樹脂をブレンドした樹脂総量12重量%と、硬化剤としてアミンアダクト系硬化剤（MY-24）3重量%とを、三軸ロールにて混練して導体ペーストを調整した。この充填用ペースト、実施例1と同様にして、室温におけるE型粘度計で0.5 rpmの低速回転粘度を測定した。

【0053】この導体ペーストを、実施例1と同じプリプレグに印刷充填し、同様にして、表面に電極パターンを形成したプリント配線基板とした。この実施例では、ヒートサイクル試験として、はんだリフロー試験を行った。即ち、プリント配線基板を溶融はんだにより260°C10秒加熱する過程を10サイクル繰り返して、ビアホール導体の接続固有抵抗値の変化を測定した。

【0054】

【表3】

試料	樹脂A		樹脂B		測定結果			
	粒種	量 wt%	粒種	量 wt%	粘度 10^3cps	固有抵抗 $10^{-3}\Omega\text{cm}$	170°C-液化率 %	印刷枚数
19	ビスA型	50	脂環式	50	420	1.2	2.1	320
20		50	アミン型	50	440	2.3	3.2	390
21		75	グリシルエスター	25	370	1.5	2.1	260
22		50		50	240	1.7	1.1	310
23		25		75	180	1.1	0.7	420
24	ビスF型	75		25	210	1.2	1.8	370
25		50		50	180	0.8	1.1	480
26		25		75	130	0.9	0.5	630

【0055】表3にそれぞれのペーストを用いたときの、インナビアホール導体の固有抵抗値、はんだリフロー

一試験の結果および連続印刷枚数の結果を示す。いずれのペーストを用いても固有抵抗値は絶縁性の樹脂を含ん

でいながらもCuの固有抵抗値の10倍以下である低抵抗の接続が得られる。

【0056】また、はんだリフロー試験(260°C 10秒)の10サイクル後のビアホール導体の固有抵抗値の変化は初期固有抵抗値に対して10%以下であり、ビアホールの信頼性が損なわれていない。特に、グルシジルエステル系を混合した系においては、その含有量が10%以上では変化率は2%以下であり、ビアホール接続信頼性が極めて高いことが判る。

【0057】(実施例4)この実施例では、導電ペーストの金属粒子として平均粒径2μmのCu粉を75~85重量%と、12μm径の球状シリカ(SiO₂)粒子表面にAuめっきした絶縁粒子と、粒径10μmのジビニルベンゼン樹脂の粒子表面にAuめっきした絶縁粒子(積水化学(株)製、品名「ミクロパール AU-21

0」)の何れかを5~10重量%、液状エポキシ樹脂として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂25重量部とグルシジルエステル系エポキシ樹脂75重量部のブレンド樹脂総量12重量%と、硬化剤としてアミンアダクト硬化剤(同上の「MY-24」)3重量%とを、三軸ロールにて混練した。実施例1と同様にして、ビアホール充填用ペーストの室温における低速回転粘度も測定した。

【0058】この導体ペーストを実施例1同様にプレプレグに印刷充填し、同様にプリント配線基板に成形した。表4に、それぞれのペーストを用いたときの、ペーストの粘度、インナビアホール導体の固有抵抗値、及び連続印刷枚数を示す。

【0059】

【表4】

試料	Cu添加量 wt%	絶縁粒子種類	Auメッキ	量 wt%	粘度 10 ³ cps	固有抵抗 10 ⁻³ Ωcm	印刷枚数
27	80	シリカ球状	有り	5	230	0.7	430
28	75	シリカ球状	有り	10	130	0.4	550
29	80	シリカ球状	無し	5	420	1.2	320
30	80	ジビニルベンゼン	有り	5	320	0.8	380
31	75	ジビニルベンゼン	有り	10	260	0.3	440

【0060】表面にAuメッキした絶縁粒子を添加した系においては、実施例1に比べさらに低い固有抵抗の接続が形成できた。また連続印刷時の粘度変化もより安定なものになった。これは、絶縁粒子表面のAu皮膜がエポキシ樹脂との反応性、濡れ性が悪いため前記のようなマスクとの親和性が悪く、結果としてマスクに残る樹脂量が少なくてすむためである。このような絶縁粒子は、またCu粒子の接触確率を向上させるとともに自らの表面導電性も良好なため、低抵抗な接続が行われたと考えられる。

【0061】(実施例5)この実施例は、ペースト中の溶剤の効果を調べたもので、導体ペーストは、金属粒子として平均粒径2μmのCu粉を80重量%と、平均粒径12μmの球状SiO₂絶縁粒子を5重量%と、ビス

フェノールA型エポキシ樹脂とグルシジルエステル系エポキシ樹脂との25対75の比の樹脂ブレンド総量7~12重量%と、硬化剤としてアミンアダクト硬化剤(味の素(株)製、品名「MY-24」)3重量%と、さらに溶剤として0~5重量%のエチルカルビトール(EC)、ブチルカルビトール(BC)、ブチルカルビトールアセテート(BCA)、2-2-4トリメチルペンタジオールモノイソ酪酸エステル(MIBE)の4種何れかとを、三軸ロールにて混練して調製し、実施例1と同様にして、プレプレグに印刷充填し、同様にプリント配線基板に成形した。

【0062】

【表5】

試料	エポキシ樹脂量(%)	溶剤種類	溶剤量(%)	粘度 10 ³ cps	固有抵抗 10 ⁻⁵ Ωcm	印刷枚数
29	12.0	ナシ	0	420	0.7	320
32	11.5	EC	0.5	240	0.8	560
33	11.5	BC	0.5	210	1.1	770
34	11.5	BCA	0.5	180	1.3	720
35	11.5	MIBE	0.5	240	1.4	450
36	11.9	BCA	0.1	310	1.1	400
37	11.0	BCA	1.0	140	1.5	550
38	10.0	BCA	2.0	110	2.5	790
*39	7.0	BCA	5.0	40	6.4	1220

注) Cu粒子: 球状, 2.0 μm 80wt%
 絶縁粒子: シリカ球状 12 μm 5wt%
 樹脂 ビスAエポキシ 75% + グルジルエステルエポキシ 25%
 硬化剤 アミンアダクト 3wt%

* 本発明の範囲外

【0063】表5にそれぞれのペーストを用いたときの、ペーストの室温における粘度、インナビアホールの固有抵抗値、連続印刷枚数を示す。溶剤の種類に関わらず、いずれのペーストを用いても固有抵抗値は絶縁性の樹脂を含んでいながらもCuの固有抵抗値の10倍以下である低抵抗の接続が得られた。また溶剤を2%以上添加した試料では、粘度は低下するものの接続固有抵抗値が高く、安定な信頼性は得られない。さらに連続印刷枚数では、溶剤の添加で著しく向上が見られる。これは、溶剤の添加により印刷マスク上のスキージの滑りが良くなり、マスクに残留する樹脂量が低く抑えられるからである。

【0064】従来の如く、金属粒子と液状エポキシ樹脂の系に溶剤のみを添加するのは、粘度は低下できるが低い抵抗のビアホール接続が得られなかつたのであるが、この例のように粗粒の絶縁粒子を含む系では、粗粒の絶

縁粒子の存在で溶剤を含んでも良好なビアホール接続が得られるようになり、かつ連続印刷性との両立も図ることができた。

【0065】(実施例6)次の例は、ペースト中の硬化剤の効果を調べたもので、第1の実施例と同様に、導体ペーストの導体粒子として平均粒径2μmのCu粉を80重量%と、平均粒径12μmの球状SiO₂絶縁粒子を5重量%、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とグルジルエステル系エポキシ樹脂とを重量比で25対75にプレンドした樹脂総量8~14.5重量%と、硬化剤として0.5~7重量%の範囲の無水フタル酸、またはアミンアダクト系硬化剤(同上の「MY-24」と)と、を三軸ロールにて混練し、直径0.2mmの貫通孔を形成したプリプレグに充填した。

【0066】

【表6】

試料	硬化剤種類	硬化剤量wt%	粘度 10 ³ cps	固有抵抗 10 ⁻⁵ Ωcm	印刷枚数
40	酸無水物	0.5	120	0.5	540
41		3.0	100	1.6	600
42		5.0	80	2.2	650
*43		7.0	30	6.6	1050
44	アミンアダクト	0.5	150	0.8	660
45		3.0	220	0.7	530
46		5.0	750	2.2	430
*47		7.0	2250	2.0	50

* 本発明の範囲外

【0067】表6にそれぞれのペーストを用いたときの、ビアホール充填用導体ペーストの室温の粘度、インナビアホール導体の固有抵抗値と連続印刷枚数を示す。硬化剤の重量比に拘わらず、いずれのペーストを用いて

も固有抵抗値は、絶縁性の粗い粒子の効果として、Cuの固有抵抗値の10倍以下の低抵抗の接続が得られる。

【0068】しかしアミンアダクト硬化剤のような固体粉末では、その添加量が多くなるとペースト粘度が高く

なり、硬化剤が5重量%を超えるペーストでは、ビアホール充填が困難となる。また酸無水物のような揮発性が大きい硬化剤では、その揮発量が2%を越えるものは基材と電極の崩れにより満足な両面銅クラッド板が得られない。

【0069】(実施例7)この実施例では、導電ペーストは、導電粒子として平均粒径2μmのCu粉末を80重量%と、平均粒径12μmの球状SiO₂絶縁粒子を5重量%、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とグルシジルエステル系エポキシ樹脂とを25対75の重量比でブレンドした樹脂総量11.5重量%と、硬化剤として3重量%のアミンアダクト硬化剤(上記の「MY-24」)、さらにBCA溶剤を0.5重量%とを三軸ローラにて混練して導体ペースト調製した。導体ペーストを、直径0.2mmの貫通孔を形成したプリプレグに充填してアラミドーエポキシ樹脂複合プリプレグを形成した。

【0070】次に、実施例1で接続抵抗を測定するためのパターンを形成して作製した別体のアラミド・エポキシ両面基板2枚の間に、上記のプリプレグを挟んで、これに熱プレスを用いてプレス温度180°C、圧力50kg/cm²で60分間の加熱圧着を行って、4層プリント基板を形成した。

【0071】4層基板の2、3層間に形成されたインナビアホールの接続抵抗は、実施例1と同様の抵抗値を示した。同様に6層プリント基板においても、4層と同じ接続抵抗値で、同様の信頼性が得られた。

【0072】また、上記のペーストを用いて実施例1と同様の方法にて作製したアラミド・エポキシ両面基板1枚の両側に、上記のペーストを直径0.2mmの貫通孔を形成したプリプレグに充填した2枚のアラミドーエポキシプリプレグをはさみ、これを熱プレスを用いてプレス温度180°C、圧力50kg/cm²で60分間加熱加圧して4層プリント基板を形成した。この4層プリント基板においても、同等のビアホールの接続抵抗が得られた。さらにこの方法を用いて作製した6層プリント基板においても、同様の信頼性が得られた。

【0073】また実施例1と同様の方法にて作製したアラミド・エポキシ両面基板の代わりに回路形成されたセラミック基板を用いても同様のビアホール接続抵抗の信頼性が得られた。

【0074】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明のビアホール充填用導体ペーストは、特に粗粒の絶縁粒子を添加することにより、粘度上昇を支配する微小なCu粒子添加量を接触確率を低下させることなく減らせることができ、これにより多数回の連続印刷時のペースト粘度の安定性を向上させる効果がある。さらに、沸点の高い少量の溶剤添加は、ペーストの粘度低下に有効で、熱圧着成形時の基板の崩れなどの欠陥発生を防止しでき、且つ粗粒絶縁粒子の併用添加に伴うビアホール接続信頼性と共に粘度安定性を確保でき、導体ペーストの印刷充填の性能を高めることができる。

【0075】本発明の導体ペーストを用いたプリント配線基板によればスルーホールメッキ技術を用いることなくビアホール接続導体の固有抵抗値が低くて、且つビアホール接続に対する信頼性の高いプリント配線基板を簡便且つ容易に実現することができ、その多層化も容易に実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例における両面プリント基板を示す断面図。

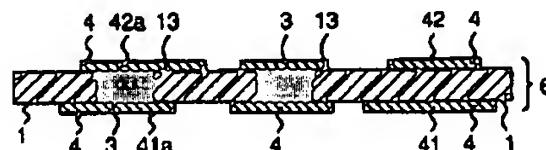
【図2】本発明の実施例に係る両面プリント基板の形成するための工程を示す断面図。

【図3】本発明の実施例に係る多層プリント基板の形成方法の工程を示す断面図。

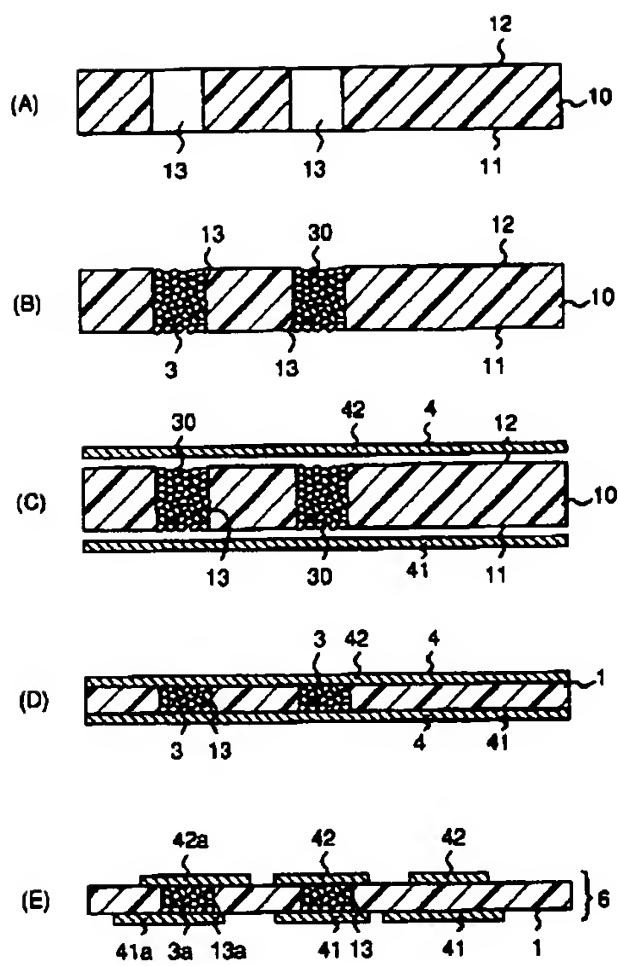
【符号の説明】

- | | |
|----|----------|
| 1 | 基材層 |
| 10 | プリプレグ |
| 3 | Cu粒子 |
| 4 | 銅箔 |
| 6 | 両面プリント基板 |
| 61 | 多層プリント基板 |

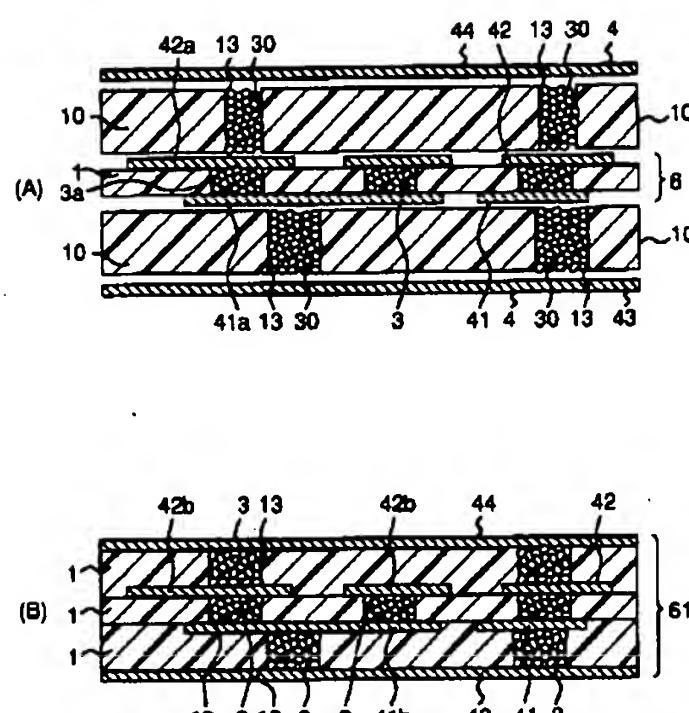
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int.CI.⁶

H 05 K 3/46

識別記号

F I

H 05 K 3/46

S